

溶出陽極材をもちいたp-ニトロフェニルジスルフィドとスチレンオキサイドとの陰極定電位電解反応

著者	佐藤 正紀, 岡田 俊彦
雑誌名	日本歯科大学紀要. 一般教育系
巻	24
ページ	131-137
発行年	1995-03-20
URL	http://doi.org/10.14983/00000441



溶出陽極材をもちいた p-ニトロフェニルジスルフィドと スチレンオキサイドとの陰極定電位電解反応

Cathodic Reactions of Potentiostatic Electrolysis of Styrene Oxide
with p-Nitrophenyl Disulfide by using Anodic Dissolution

歯学部 佐藤 正 紀
東京理科大学理学部化学科 岡 田 俊 彦

Masanori SATO
Department of Chemistry, The Nippon Dental University,
Fujimi, Chiyoda-ku, Tokyo 102, JAPAN

Toshihiko OKADA
Department of Chemistry, Faculty of Science, Science University of Tokyo,
Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162, JAPAN

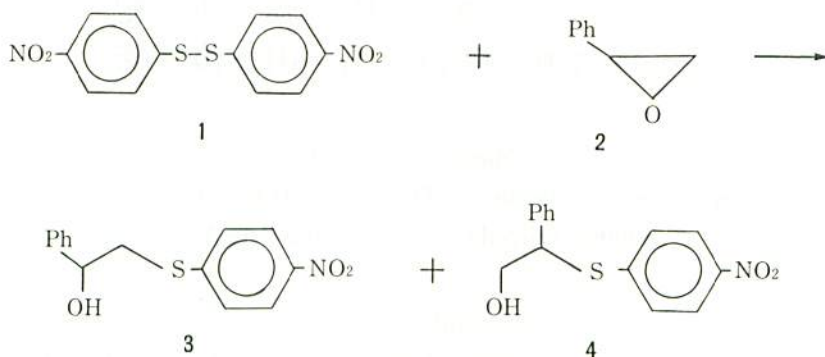
(1994 年 11 月 30 日受理)

還元を目的とする有機電解反応は、作用電極の材質の違いによって基質の還元電位や電極表面での電荷移動速度等が異なるため、作用電極として使用する材質については、最適電解系を設定する上で特に注意が払われる。これに対して、対極（陽極）側は、そこで起こる反応や生成する物質から、目的反応を保護するために陽極室と陰極室を隔膜で分離した電解法がとられ、その材質についてあまり考慮されていない。

近年、これまで注目されることが少なかった対極を活用して電解反応を行う方法が、Perichon 他¹⁾、Silvestri 他²⁾、および杉野目他³⁾によって開発された。これは、無隔膜法で対極にマグネシウム、アルミニウム、銅等の反応性金属を用いて電解還元を行う方法で、

電解槽に隔膜を使用していないため、電気抵抗を小さくできる利点がある。

すでに、我々は隔膜付電解系のもとで、p-ニトロフェニルジスフィド (1) とスチレンオキシド (2) との反応を行い、1-フェニル-2-(p-ニトロフェニルチオ) エタノール (3) と 2-フェニル-2-(p-ニトロフェニルチオ) エタノール (4) が陰極室で得られることを報告した⁴⁾。今回、同反応物質から同生成物質を得る反応を、上記研究者らが開発した新しい手法を活用した電解系のもとで行い、種々の溶媒-支持塩系のもとで溶出する陽極材の種類の違いが、化合物 3 と化合物 4 の収率に与える影響を比較検討した。



実験方法

電解系の設計には、溶媒としてアセトニトリリ (MeCN)、クロロホルム、ジクロロメタン、酢酸エチル、N, N ジメチルホルムアミド (DMF)、アセトン (Me₂CO) の 6 種を、支持塩として過塩素酸テトラ n-ブチルアンモニウム (TBAP)、およびヨウ化テトラ n-ブチルアンモニウム (TBAI) の 2 種を、陽極材としてマグネシウム、アルミニウム、亜鉛、銅、および白金の 5 種を用いた。

また、参照電極は銀-塩化銀電極を、塩橋は飽和 KCl 寒天ゲルを用い、電極表面積は、6 cm²、端子間距離は 5 ~ 7 mm とした。電極電位は化合物 1 の分極曲線で還元電流が観測された -1.1V に設定し、通電は原料が消失するまで行ったが、原料の減少と生成物の増加が認められない場合は 60 分とした。なお、電解電流は 10 mA 以上とみなした。

実験方法としては、化合物 1 (0.5 mmol) と化合物 2 (1 mmol) を溶媒 (25 ml) に溶解し、これを室温で定電位電解し、電解終了後、エーテル抽出し、溶媒を留去後カラムクロマトグラフィー (ワコーゲル C-200、展開溶媒：クロロホルム：酢酸エチル = 9 : 1) により、生成物を単離精製した。

結果と考察

各溶媒中で、電極材として陰極に Pt, 陽極に Mg, Al, Zn, Cu, または Pt を用い,

表 1 (TBAP 支持塩)

溶媒	電極 + -	収率%		通電時間 分
		化合物 3	化合物 4	
MeCN	Mg-Pt	34	7	180
	Al-Pt	8	25	130
	Zn-Pt	13	13	150
	Cu-Pt	0	0	60
	Pt-Pt	0	0	60
CHCl ₃	Mg-Pt	35	45	120
	Al-Pt	tr	tr	60
	Zn-Pt	tr	tr	60
	Cu-Pt	0	0	60
	Pt-Pt	0	0	60
CH ₂ Cl ₂	Mg-Pt	tr	17	130
	Al-Pt	tr	tr	120
	Zn-Pt	0	0	60
	Cu-Pt	0	0	60
	Pt-Pt	0	0	60
酢酸エチル	Mg-Pt	14	5	90
	Al-Pt	13	20	150
	Zn-Pt	33	43	120
	Cu-Pt	0	0	60
	Pt-Pt	0	0	60
DMF	Mg-Pt	tr	tr	120
	Al-Pt	23	10	80
	Zn-Pt	15	tr	100
	Cu-Pt	0	0	60
	Pt-Pt	0	0	60
Me ₂ CO	Mg-Pt	tr	0	60
	Al-Pt	tr	tr	90
	Zn-Pt	tr	0	60
	Cu-Pt	0	0	60
	Pt-Pt	0	0	60

得られた化合物 3 と化合物 4 の収率, および通電時間を, TBAP 支持塩の場合を 1 表に, TBAI 支持塩の場合を 2 表に示す。

MeCN-TBAP-電極: 化合物 3 と化合物 4 の両方を生成したのは, 陽極材として Mg, Al, Zn を適用した系である。陽極材に Cu または Pt を用いた場合は, 化合物 3 も化合物 4 も得られなかった。Mg を陽極材とした系は化合物 3 の, また Al を陽極材とした系は化合物 4 の選択性が比較的高い系であることが認められる。

CHCl₃-TBAP-電極: Mg を陽極材に用いた場合のみ化合物 3 と化合物 4 を生成した。同系はすぐれた反応収率を示すことから, 本反応を目的とする電解系として十分適用でき

表 2 (TBAI 支持塩)

溶媒	電極 + -	収率%		通電時間 分
		化合物 3	化合物 4	
MeCN	Mg-Pt	30	60	120
	Al-Pt	30	60	50
	Zn-Pt	0	tr	50
	Cu-Pt	tr	tr	50
	Pt-Pt	0	0	60
CHCl ₃	Mg-Pt	8	55	100
	Al-Pt	tr	tr	120
	Zn-Pt	0	tr	60
	Cu-Pt	tr	tr	60
	Pt-Pt	0	0	60
CH ₂ Cl ₂	Mg-Pt	tr	tr	130
	Al-Pt	50	30	60
	Zn-Pt	tr	tr	60
	Cu-Pt	0	0	60
	Pt-Pt	0	0	60
DMF	Mg-Pt	tr	0	60
	Al-Pt	tr	tr	60
	Zn-Pt	tr	tr	60
	Cu-Pt	0	0	60
	Pt-Pt	0	0	60
Me ₂ CO	Mg-Pt	15	65	60
	Al-Pt	30	50	60
	Zu-Pt	tr	tr	60
	Cu-Pt	0	0	60
	Pt-Pt	0	0	60

るものと考えられる。

CH₂Cl₂-TBAP-電極：Mgを陽極材とした系のみが化合物4を生成する。しかし、その収率は低く、本電解反応を行う溶媒-支持塩系として適していないといえる。

酢酸エチル-TBAP-電極：Znを陽極材とした場合に化合物3、化合物4ともに比較的良好な反応収率を示した。また、Mg、Alの系では、化合物3、化合物4ともに得られるが、収率が低いかまたは片方のみを主として生成した。一方、CuやPtを陽極材とした系は化合物3も化合物4も得られなかった。

DMF-TBAP-電極：AlまたはZnを陽極材とした場合、収率は低い化合物3が主に生成することが認められた。

Me₂CO-TBAP-電極：陽極材にどの金属をもちいても化合物3と化合物4を抽出するまでに至らなかった。またMgやZnを用いた場合は通電開始数分で著しい電流値の低下を招き、電解系としての働きはほとんどみられなかった。

MeCN-TBAI-電極：陽極材にMgまたはAlをもちいた場合、最も高い反応収率で化合物3と化合物4を生成した。両系が生成した化合物3と化合物4の比率は、両系とも後者がやや高いことが示された。本溶媒は、支持塩としてTBAP(表1)を用いた場合と比較し、支持塩の違いによって反応率に大きな差が認められる。従って、溶出する金属(Mg、Al)を効率良く本反応に適応させるためには、支持塩の選定が重要である。

CHCl₃-TBAI-電極：Mgを陽極材に適用した場合、化合物4の選択率が高い系であることが認められる。本溶媒は支持塩にTBAPあるいはTBAIいずれを用いても、陽極材にMgを活用することで、本反応を比較的効率良く行うことができる。

CH₂Cl₂-TBAI-電極：化合物3と化合物4が得られたのは、Alを陽極材とした場合のみである。同系は、十分な電解電流が認められるとともに原料の消失時間も短く、しかもすぐれた反応収率を示すことから、本反応を目的とする有効な電解系として適用できるものと考えられる。

酢酸エチル-TBAI-電極：酢酸エチルはTBAIの溶解度が小さく電解不能である。

DMF-TBAI-電極：陽極材としてどの金属を用いても、化合物3と化合物4は得られなかった。

Me₂CO-TBAI-電極：MgまたはAlを陽極材に活用した電解系のもとで、効率良く進行していることが示された。両系によって得られた化合物3と化合物4の比率は後者が大きく、特にMgを陽極材とした場合、その傾向が顕著に示された。

化合物3または化合物4が効率良く得られた系は、MeCN-TBAI-anode(AlまたはMg)系、CHCl₃-TBAP-anode(Mg)系、CH₂Cl₂-TBAI-anode(Al)系、およびMe₂

CO-TBAI-anode (Al または Mg) 系である。これらの系は電極電位 -1.1 V で $20\sim 100\text{ mA}$ の電流値を示す。そして、この電解電流は原料の消失にともなって減少する内部規制電流を示した。

一方、目的生成物が得られなかった比較的多くの電解系で観測された電流は、 -1.1 V で通電を開始した初期電流値として $10\sim 50\text{ mA}$ を示すが、その後著しい電流低下を生じる。しかし、この電流値の低下は原料の消費によって生じたものではなく、この低い電流値で通電を続けても目的生成物の増加は認められなかった。

電解系に電流を流せば陽極と陰極からは、それぞれ電解酸と電解塩基が発生する。これらの酸、塩基は有機溶媒和されたものになる。こういった酸や塩基は水和されたものより強い酸、塩基触媒として、機能することが期待され、近年有機合成反応に用いられる研究が盛んになってきた。

前述したように、隔膜法を適用して化合物 1 と化合物 2 との反応を電解質（支持塩）起因によって発生する電解塩基を塩基触媒として行い、化合物 3 と化合物 4 を得ることが可能である。この場合、隔膜法を用いているため、陰極室は電極近傍はもとよりバルク液も塩基性を示す。

本研究は無隔膜法を適用している。そのため陽、陰極で発生した酸、塩基は中性塩に戻り、バルク液中性のもとで反応を行うことができる。こうした電解塩基の蓄積しにくい条件のもとでは、電極として最も一般的な Pt を陽極材に用いた場合、いずれの溶媒—支持塩系とも化合物 3 も化合物 4 も生成しなかった。

これに対して、Mg, Al, Zn 等の通電とともに溶出する金属を陽極材に使用した場合、本反応に効率良く作用していることが認められた。なかでも Mg は比較的多くの溶媒—支持塩系に適応できる有効な陽極材であることが示された。

一方、支持塩として TBAP と TBAI が本反応に与える効果を比較した結果、すぐれた反応収率を示した電解系は、TBAI を適用した系に多いことがわかる。両支持塩は同じ陽イオン (R_4N^+) 種をもつ、そのため陰極で発生する電解塩基は同種類のものとみなすことができる。一方、陽極で発生する TBAP と TBAI の電解酸はそれぞれ ClO_4^- , I^- の電子移動によって生ずるものと考えられる。従って、この二種類の支持塩によって示された反応効果の差は、電解酸の違いに基づくものと考えられる。

電解塩基と電解酸は、前述したように互いに拮抗作用をもっている。従って、化合物 3 および化合物 4 を生成した Mg, Al, Zn 等を陽極とした電解系は、同極で溶出するこれらの金属イオンと ClO_4^- や I^- は塩を形成し、電解酸の発生が妨げられるものと考えられる。また、支持塩として TBAI を用いた電解系は TBAP を用いた電解系に比べ、電解酸

の発生が溶出した上記金属イオンによって抑制されやすいものと考えられる。

本電解反応法は電解槽に隔膜を必要としないため装置が簡単で、しかも端子間距離を短くし溶液抵抗を小さくすることができる。そのため、 CHCl_3 や酢酸エチルはTBAPを支持塩に用いた場合、隔膜法は端子間の抵抗が大きく電解不能になる系であるが、本電解法は CHCl_3 にMgを、酢酸エチルにZnを陽極に適用して本反応を効率良く行うことができる。

また、隔膜法を適用したメタノール、エタノール、またはn-プロパノールとTBAPとで設定した各電解系は、本反応生成物を陰極の材質(Pt, Zn, C等)にほとんど関係なく、収率80~95%で生成する。本研究では上記プロトン性溶は使用しなかったが、これらと同等の反応収率が得られた系(先に述べた6種類の電解系)と比較した場合、本電解法は陽極材の消耗を伴うが、端子間電圧は隔膜法の $1/10 \sim 1/100$ を示し、電力面での利点が大きく大量合成への応用も期待できるものと考えられる。

謝辞

本研究を行うあたり適切なるご指導を賜りました薩摩林貞美教授および傘孝之助教授に感謝の意を表します。

文献

- 1) J. Chaussard, J. C. Folest, J. Y. Nedelec, J. Perichon, S. Sibille, and M. Troupel, *Synthesis*, 369 (1990)。
- 2) G. Silvestri, S. Gambino, and G. Filardo, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 3429 (1986)。
- 3) M. Tokuda, K. Endate, and Suginome, *Chem. Lett.*, 945 (1988)。
- 4) 佐藤正紀, 山本卓三, 日本歯科大学紀要 **21**, 95 (1992)。